

**Substituentenabhängigkeit bei der direkten
trans → *cis*-Photoisomerisierung von donator-substituierten
4'-Diphenylphosphinyl-*trans*-stilbenen**

Dieter Gloyna^{a,*}, Wolfgang Wegener^b und Lutz Alder^b

^a Sektion Nahrungsgüterwirtschaft und Lebensmitteltechnologie, Humboldt-Universität zu Berlin, DDR-1040 Berlin, Deutsche Demokratische Republik

^b Sektion Chemie, Humboldt-Universität zu Berlin, DDR-1040 Berlin, Deutsche Demokratische Republik

(Eingegangen 10. April 1984. Angenommen 10 Juli 1984)

The Substituent Dependence of the Direct trans → cis Photoisomerization of Donor Substituted 4'-Diphenylphosphinyl trans-Stilbenes

From the fluorescence quantum yield ϕ_f , the fluorescence decay time τ_f^y and the quantum yield ϕ_{tc} of the *trans* → *cis* photoisomerization results the fraction α of perpendicular singlet (*perp*-S₁) decaying to ground state *trans*-stilbenes **1**. The α values of the donor substituted 4'-diphenylphosphinyl-*trans*-stilbenes **1** in the solvents toluene and *n*-propanol are dependent on the donor substituent in **1** and the solvent. It is concluded for **1** that increasing polarity of the first excited singlet state (*tr*-S₁) promotes the *trans* → *cis* photoisomerization.

(Keywords: Stilbenes; *trans-cis* Photoisomerization; Influence of substituents)

Einleitung

Während das Deaktivierungsverhalten des ersten angeregten Singulett-Zustandes (S₁) des unsubstituierten *trans*-Stilbens theoretisch und experimentell eingehend bearbeitet wurde¹⁻⁷, sind solche Untersuchungen am systematisch abgewandelten Silbengerüst noch selten. In dieser Arbeit berichten wir über eine Substituentenabhängigkeit bei der chemischen Deaktivierung (*trans* → *cis*-Isomerisierung) des S₁-Zustandes von donator-substituierten 4'-Diphenylphosphinyl-*trans*-stilbenen (**1**) (Tab. 1) im Lösungsmittel (LM) Toluol und *n*-Propanol.

Tabelle 1. Quantenausbeuten der *trans* → *cis*-Isomerisierung ϕ_{ic} und der Fluoreszenz ϕ_f wahre Fluoreszenzlebenszeit τ_f^y (in 10^{-12} s), Geschwindigkeitskonstanten (in 10^8 s $^{-1}$) der Verdrillung des *tr*-S $_1$ -Zustandes k_{tp} und der *trans* → *cis*-Isomerisierung k_{ic} sowie *trans*-Deaktivierungsanteil α für die *trans*-Stilbene **1** in Toluol und *n*-Propanol^a



R	LM	ϕ_{ic}	ϕ_f	τ_f^y	k_{tp}	k_{ic}	α
1a	H	0.33	0.054	40 ± 10	256	82	0.68
	<i>n</i> -Prop.	0.40	0.030	100 ± 100	97	40	0.59
1b	4-N(CH ₃) ₂	0.63	0.069	150 ± 10	63	42	0.33
	<i>n</i> -Prop.	0.70	0.055	370 ± 10	26	18	0.31
1c	3-N(CH ₃) ₂		0.190	9 200 ± 100	1		
	<i>n</i> -Prop.	0.24	0.079	9 700 ± 100	1	0.25 ^b	0.8 ^b
1d	4-OCH ₃	0.40	0.027	70 ± 10	133	57	0.57
	<i>n</i> -Prop.	0.45	0.010	200 ± 100	49	23	0.53
1e	3-OCH ₃	0.25	0.288	500 ± 100	14	5 ^c	0.64 ^c
	<i>n</i> -Prop.	0.36	0.160	500 ± 100	17	7	0.59
1f	2-OCH ₃	0.35	0.118	150 ± 10	58	23	0.60
	<i>n</i> -Prop.	0.45	0.036	400 ± 100	24	11	0.54

^a Für 20 °C und Anregung bei 333 nm.

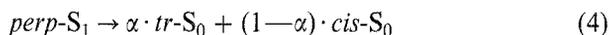
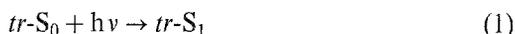
^b Anregung bei 313 nm.

^c Der in Lit.¹⁴ angegebene Wert für ϕ_{ic} von 0.55 muß richtig lauten 0.25; damit ergibt sich für k_{ic} der hier genannte Wert.

Ergebnisse und Diskussion

Die Temperatur- und Viskositätsabhängigkeit^{8,9} der Fluoreszenzquantenausbeute φ_f zeigt in Verbindung mit Triplett-Löschversuchen¹⁰ für **1** in beiden LM, daß an der Deaktivierung des *trans*-S₁-Zustandes (*tr*-S₁) außer Fluoreszenz nur noch die Verdrillung um die Ethylenbindung zu *perp*-S₁ wesentlich beteiligt ist (Gleichung 2 und 3); (lediglich für **1c** gilt ein abweichender Mechanismus^{11,15}).

Die weitere Deaktivierung verlaufe ausschließlich zu *trans*- und *cis*-Stilbenen **1** entsprechend Gleichung (4), in der α den Anteil von *perp*-S₁ bedeutet, der zum *trans*-Grundzustand (*tr*-S₀) deaktiviert.



Dann gilt für die Geschwindigkeitskonstante k_{ip} der Verdrillung

$$k_{ip} = k_f^y (\varphi_f^{-1} - 1) = (\tau_f^y)^{-1} - \varphi_f (\tau_f^y)^{-1} \quad (5)$$

Für die Quantenausbeute φ_{ic} der *trans* → *cis*-Isomerisierung (Gleichung 3 und 4) ergibt sich

$$\varphi_{ic} = (1 - \varphi_f)(1 - \alpha). \quad (6)$$

Gleichung (6) durch die wahre Fluoreszenzlebenszeit τ_f^y (decay time) dividiert, liefert mit Hilfe von Gleichung (5) die Beziehung

$$\varphi_{ic} \cdot (\tau_f^y)^{-1} = k_{ip} \cdot (1 - \alpha) = k_{ic} \quad (7)$$

in der der Quotient aus φ_{ic} und τ_f^y als Geschwindigkeitskonstante k_{ic} der *trans* → *cis*-Isomerisierung definiert ist analog k_f^y .

Aus experimentell unabhängigen Messungen von φ_f , von τ_f^y sowie von φ_{ic} sind nach Gleichung (5) und (7) die Größen k_{ip} , k_{ic} und α direkt zugänglich. In Tabelle 1 sind die Ergebnisse zusammengefaßt¹¹⁻¹⁵, wobei hier teilweise neuvermessene τ_f^y -Werte¹³ berücksichtigt wurden (Genauigkeit nunmehr ± 10 ps). Entsprechend dem hier betrachteten Deaktivierungsmodell besteht für die Reihe **1** direkte Proportionalität zwischen k_{ip} und k_{ic} , wobei der *trans*-Deaktivierungsanteil α offensichtlich strukturabhängig ist. Die α -Werte zeigen für **1**:

1. Unter gleichen Bedingungen ist im polaren *n*-Propanol die Bildung der *cis*-Stilbene relativ zum unpolaren Toluol begünstigt. Dies drücken

bereits die φ_{ic} -Werte aus. Damit verhalten sich die P(O)-substituierten *trans*-Stilbene **1** qualitativ anders als analog donator-akzeptor-substituierte Stilbene mit der Nitrogruppe als Akzeptor. Bei diesen Stilbenen, die über einen Triplett-Weg deaktivieren^{16–19}, wird eine entgegengesetzte LM-Abhängigkeit für φ_{ic} gefunden^{20–22}. Steigende LM-Polarität bewirkt hier eine starke Verminderung von φ_{ic} . Die direkte Photoisomerisierung (via S_1) von 4-Methoxy-4'-cyano-*trans*-stilben²² und 4-Dimethylamino-4'-cyano-*trans*-stilben²³ ist nicht oder nur sehr gering LM-abhängig. Dagegen scheint bei der direkten und der sensibilisierten Photoisomerisierung des *trans*-Stilbens die Bildung von *tr*- S_0 mit steigender LM-Polarität begünstigt zu sein⁴, wobei die weiteren neben α mitgeteilten Deaktivierungsparameter zeigen, daß offenbar der Einfluß der LM-Polarität gegenüber der LM-Viskosität dominiert.

2. In beiden LM wird die Bildung von *cis*- S_0 durch eine Methoxygruppe in konjugativer Position (**1 d**, **1 f**) etwa gleich begünstigt relativ zu **1 a**, jedoch weit weniger als durch die 4ständige Dimethylaminogruppe (**1 b**). Bei **1 b** ist die Bildung des *cis*- S_0 der insgesamt bevorzugte Deaktivierungsweg. Dagegen verhält sich **1 e** mit der Methoxygruppe in nichtkonjugativer Position wie die Stammverbindung **1 a**. Eine Ausnahme liegt bei **1 c** vor.

3. Ein offensichtlich in α ausgedrückter Substituenteneffekt wird im polaren LM zurückgedrängt, wie ein Vergleich der Quotienten $\alpha_{R \neq H} / \alpha_{R = H}$ in beiden LM nahelegt. Die α -Werte korrelieren in beiden LM mit der Hammett-Konstante des Substituenten *R*. Eine gleichsinnige Abhängigkeit ergibt sich zwischen α und der Polarität des *tr*- S_1 -Zustandes (Abb. 1). Mit steigender Polarität von *tr*- S_1 sinkt α , d. h. ausgeprägte Donator-Akzeptor-Substitution im Grundzustand von **1** fördert die *trans* \rightarrow *cis*-Photoisomerisierung; zum Zusammenhang zwischen Polarität von S_1 - und S_0 -Zustand bei anderen donator-akzeptor-substituierten Stilbenen siehe Lit.²⁴.

Die Polarität von *tr*- S_1 ergibt sich aus der Solvatochromie gemäß Gleichung (8) und wird hier näherungsweise ausgedrückt durch den Anstieg *m*, der proportional der Polarität ist.

$$\tilde{\nu}_a - \tilde{\nu}_f = m \cdot F(D, n) + \text{Konst.} \quad (8)$$

Als LM-Funktion $F(D, n)$ wurde die Beziehung (9) gewählt^{25–29}, die nach einer statistischen Analyse³⁰ von 16 publizierten Beziehungen zwischen Wellenzahl des Absorptions- und/oder Fluoreszenzmaximums $\tilde{\nu}_a$ bzw. $\tilde{\nu}_f$ sowie Dielektrizitätskonstante *D* und Brechungsindex *n* die beste Linearkorrelation liefert.

$$F(D, n) = \left(\frac{D-1}{D+2} - \frac{n^2-1}{n^2+2} \right) \left(\frac{2n^2+1}{n^2+2} \right) \quad (9)$$

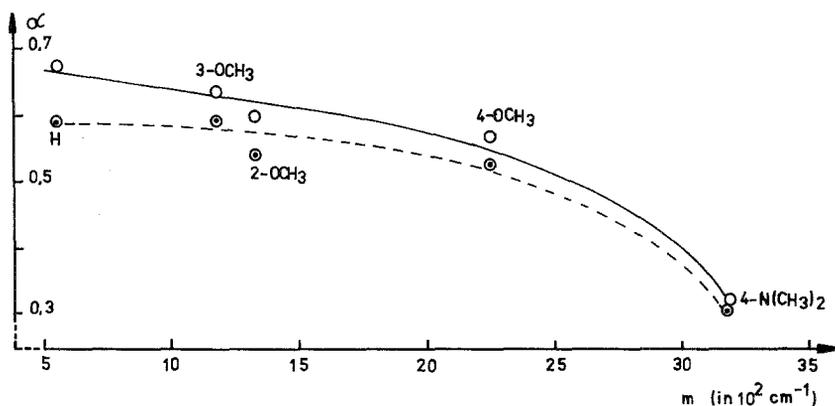


Abb. 1. Abhängigkeit des *trans*-Deaktivierungsanteils α von der Polarität — ausgedrückt als Anstieg m der Funktion $\bar{\nu}_a - \bar{\nu}_f = f[F(D, n)]$ — des ersten angeregten Singulett für die 4'-Diphenylphosphinyl-*trans*-stilbene **1**; Lösungsmittel: Toluol (○ —————) und *n*-Propanol (⊙ —————)

Ob die hier für **1** geschlußfolgere Abhängigkeit der *trans* \rightarrow *cis*-Photoisomerisierung von der Polarität des LM und des gelösten Moleküls eine allgemeine Eigenschaft donator-akzeptor-substituierter Stilbene ist, die Substituenten ohne dominierende spezifische Wirkungen (z. B. Förderung der Interkombination) enthalten, sollen weitergehende Untersuchungen nunmehr an substitulogen 4,4'-Donator-Akzeptor-*trans*-Stilbenen klären helfen.

Experimenteller Teil

Für die Solvatochromie wurden die LM *n*-Heptan, Toluol, Diisopropylether, Essigsäure-ethylester, Acetonitril, *n*-Propanol und Methanol verwendet, die nach den bekannten Verfahren bis zur Erreichung von Uvasol-Qualität gereinigt wurden. Die UV/VIS-Spektren wurden mit dem Spektrometer Specord UV/VIS (VEB Carl Zeiss Jena) aufgenommen, die Fluoreszenzspektren mit dem Gerät MPF-2A (Perkin-Elmer Hitachi) an $2 \cdot 10^{-5}$ molaren Lösungen bei 20 °C registriert und nach Lippert et al.³¹ korrigiert. Die Linearregression gemäß Gleichung (8) ergab Korrelationskoeffizienten zwischen 0.924 (**1a**) und 0.984 (**1b**). Die Bestimmung von ϕ_f , ϕ_{ic} und τ_f^y ist in Lit.^{11,12,14} angegeben.

Literatur

- 1 Orlandi G., Siebrand W., Chem. Phys. Lett. **30**, 352 (1975).
- 2 Luippold D. A., Chem. Phys. Lett. **35**, 131 (1975).
- 3 Olbrich G., Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **86**, 209 (1982).
- 4 Saltiel J., Megarity E. D., J. Amer. Chem. Soc. **94**, 2742 (1972).
- 5 Charlton J. L., Saltiel J., J. Phys. Chem. **81**, 1940 (1977).

- ⁶ Stachelek T. M., Pazoha T. A., McClain W. M., Drucker R. P., J. Chem. Phys. **66**, 4540 (1977).
- ⁷ Good H. P., Wild U. P., Haas E., Fischer E., Resewitz E.-P., Lippert E., Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **86**, 126 (1982).
- ⁸ Gloyna D., Kawski A., Gryczyński I., Z. Naturforsch. **37 a**, 383 (1982).
- ⁹ Gloyna D., Alder L., Repke D., J. prakt. Chem. **324**, 887 (1982).
- ¹⁰ Gloyna D., Henning H.-G., Voicu T., Z. Chem. **23**, 25 (1983).
- ¹¹ Alder L., Kozmenko M. V., Sadovskij N. A., Kuzmin M. G., Gloyna D., Henning H.-G., Optika Spektroskopija **46**, 76 (1979).
- ¹² Gloyna D., Kawski A., Gryczyński I., Z. Naturforsch. **35 a**, 1192 (1980).
- ¹³ Gloyna D., Kawski A., Gryczyński I., Z. Naturforsch. **35 a**, 1411 (1980).
- ¹⁴ Kozmenko M. V., Kuzmin M. G., Alder L., Gloyna D., Henning H.-G., Vestnik Moskovskogo Univ., Ser. 2 Chim. **20**, 349 (1979).
- ¹⁵ Alder L., Dissertation A, Humboldt-Universität, Berlin, 1979.
- ¹⁶ Bent D. V., Schulte-Frohlinde D., J. Phys. Chem. **78**, 446 (1974).
- ¹⁷ Görner H., Schulte-Frohlinde D., Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **82**, 1102 (1978).
- ¹⁸ Kuhn H. J., Straatmann R., Schulte-Frohlinde D., J. Chem. Soc. Chem. Comm. **1976**, 824.
- ¹⁹ Görner H., Schulte-Frohlinde D., J. Phys. Chem. **82**, 2653 (1978).
- ²⁰ Schulte-Frohlinde D., Blume H., Güsten H., J. Phys. Chem. **66**, 2486 (1962).
- ²¹ Gegiou D., Muszkat K. A., Fischer E., J. Amer. Chem. Soc. **90**, 3907 (1968).
- ²² Schulte-Frohlinde D., Bent D. V., Mol. Photochem. **6**, 315 (1974).
- ²³ Gruen H., Görner H., Z. Naturforsch. **38 a**, 928 (1983).
- ²⁴ Gryczyński I., Gloyna D., Kawski A., Z. Naturforsch. **35 a**, 777 (1980).
- ²⁵ Bachsiev N. G., Optika Spektroskopija **10**, 717 (1961).
- ²⁶ Bilot L., Kawski A., Z. Naturforsch. **17 a**, 621 (1962).
- ²⁷ Kawski A., Acta Phys. Polon. **25**, 285 (1964).
- ²⁸ Bartoszewicz B., Kawski A., Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Math. Astronom. Phys. **19**, 249 (1971).
- ²⁹ Marty A., Viallet P., J. Photochem. **1**, 443 (1973).
- ³⁰ Koutek B., Coll. Czechoslov. Chem. Comm. **43**, 2368 (1978).
- ³¹ Lippert E., Nägele W., Seibold-Blankenstein I., Steiger U., Voss W., Z. Anal. Chem. **170**, 1 (1959).